

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 10 月 21 日 (21.10.2004)

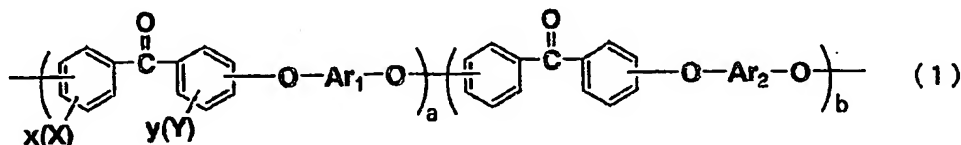
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/090015 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 65/40, H01M 4/96, 8/02 化学株式会社内 Tokyo (JP). 玉井 正司 (TAMAI,Shoji) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004392
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 29 日 (29.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2003-102674 2003 年 4 月 7 日 (07.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都 港区 東新橋 1 丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤山 聡子 (FUJIYAMA, Satoko) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 尾身 毅彦 (OMI, Takehiko) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 石川 淳一 (ISHIKAWA, Junichi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 黒木 貴志 (KUROKI, Takashi) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都 港区 東新橋 1 丁目 5 番 2 号 三井
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CROSSLINKABLE IONICALLY CONDUCTING RESIN, AND IONICALLY CONDUCTING POLYMER MEMBRANES, BINDERS AND FUEL CELLS, MADE BY USING THE RESIN

(54) 発明の名称: 架橋性イオン伝導性樹脂、並びにそれを用いてなるイオン伝導性高分子膜、結着剤及び燃料電池

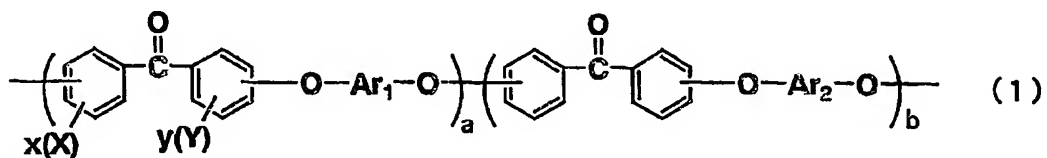


(57) Abstract: A crosslinkable ionically conducting resin which consists of a crosslinkable polyether ketone comprising repeating units represented by the general formula (1): (1) [wherein Ar<sub>1</sub> and Ar<sub>2</sub> are each a divalent group having two or more aromatic rings, at least two of which rings are connected by alkylene, wherein one or more hydrogen atoms of the aromatic rings may be replaced by halogeno, alkyl having 1 to 10 carbon atoms, halogenated hydrocarbyl, or a protonic acid group, and the alkylene is a group of 1 to 10 carbon atoms, at least either of the carbon atoms of which are bonded to the aromatic rings is attached to at least one hydrogen; X and Y are each a protonic acid group selected from among sulfonic acid group, carboxylic acid group, phosphoric acid group, sulfonimido, and alkylsulfonic acid groups of 1 to 10 carbon atoms or a group of a metal salt thereof; x and y are each an integer of 0 to 4 and satisfy the relationship: x + y ≥ 1; and a and b are each an integer of 1 or above]. Polymer membranes and binders made by using the resin are suitable for fuel cells.

[続葉有]

## (57) 要約:

架橋性イオン伝導性樹脂は、式（１）で表される繰り返し単位を有する架橋性ポリエーテルケトンからなる。



（Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>は2個以上の芳香環を有しそれらのうち少なくとも2つがアルキレン結合で繋がれている2価の基、芳香族環の水素はハロゲン、炭素原子数1～10のアルキル基、ハロゲン化炭化水素基或いはプロトン酸基で置換されていても良く、前記アルキレンは少なくとも一方の芳香環に結合した炭素が少なくとも1つの水素と結合している炭素原子数1～10の基であり、X及びYはスルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、スルホンイミド基、炭素原子数1～10のアルキルスルホン酸基から選ばれるプロトン酸基又はそれらの金属塩の基、x、yは0～4の整数で少なくともx+yが1以上、a、bは1以上の整数である。）

これを用いてなる高分子膜、結着剤は、燃料電池用として好適なものである。

## 明 細 書

架橋性イオン伝導性樹脂、並びにそれを用いてなるイオン伝導性高分子膜、結着剤及び燃料電池

5

## 技術分野

本発明は、水素、アルコールなどを燃料に用いる燃料電池などに適用できる、イオン伝導性が高く耐熱性及び耐水性、耐溶剤性に優れる、架橋性イオン伝導性樹脂、並びにそれを用いてなるイオン伝導性高分子膜、イオン伝導性結着剤、電極形成用組成物及び電極、そしてそれらを用いてなる燃料電池に関する。

10

## 背景技術

近年、環境問題の観点から新エネルギー蓄電あるいは発電素子が社会で強く求められてきている。燃料電池もその1つとして注目されており、低公害、高効率という特徴から最も期待される発電素子である。燃料電池とは、水素やメタノール等の燃料を酸素または空気を用いて電気化学的に酸化することにより、燃料の化学エネルギーを電気エネルギーに変換して取り出すものである。

15

このような燃料電池は、用いる電解質の種類によってりん酸型、熔融炭酸塩型、固体酸化物型及び高分子電解質型に分類される。りん酸型燃料電池は、すでに電力用に実用化されている。しかし、りん酸型燃料電池は高温（200℃前後）で作用させる必要があり、そのため起動時間が長い、システムの小型化が困難である、またりん酸のプロトン伝導度が低いために大きな電流を取り出せないという欠点を有していた。

20

これに対して、高分子電解質型燃料電池は操作温度が最高で約80～100℃程度である。また、用いる電解質膜を薄くすることによって燃料電池内の内部抵抗を低減できるため高電流で操作でき、そのため小型化が可能である。このような利点から高分子電解質型燃料電池の研究が盛んになってきている。

25

この高分子電解質型燃料電池に用いる高分子電解質膜には、燃料電池の電極反応に関与するプロトンについて高いイオン伝導性が要求される。このようなイオン伝導性高分子電解質膜材料としては、商品名N a f i o n（登録商標、デュポン社製）またはD a w膜（ダウ社製）などの超強酸基含有フッ素系高分子が知られている。しかし、これらの高分子電解質膜材料はフッ素系の高分子であるために、非常に高価であるという問題を抱えている。また、これらの高分子の持つガラス転移温度が低いために、操作温度である100℃前後での水分保持が十分でなく、従って高いイオン伝導度を生かしきれず、イオン伝導度が急激に低下し電池として作用できなくなるという問題があった。

- 10 一方、イオン伝導性を持たせるために、ポリマーにカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基から選ばれる、イオンに解離し得る残基を持たせることが特表平8-504293公報に記載されているが、ポリマー骨格やイオン伝導度についてはなんら開示されていなかった。

- また、スルホン酸基を含有するエーテルケトンは、Macromol. Chem. Phys., 15 199, 1421-1426(1998)、Polymer, 40, 795-799(1999)、Polymer, 42, 3293-3296(2001)等によって知られている。これらには、スルホン酸を含有するモノマーとスルホン酸を含有しないモノマーを共重合化して得られるスルホン酸基含有ポリエーテルケトンが記載されている。しかし、これらの文献によると、スルホン酸を含有するモノマーの割合が多くなる、すなわちポリエーテルケトン中のスルホン酸の量が増えると、ポリマーの耐水性が低下し、最終的には水に溶解してしまうため、高度にスルホン化したポリエーテルケトンを得ることができなかった。

- 20 一般に、プロトン伝導性の高いイオン伝導性高分子電解質膜を得るには、高度にスルホン化されたポリマーが必要であるが、そのようなポリマーは耐水性に劣るという問題が指摘されていた。

- 25 一方、高分子型燃料電池において、電極材料の固定や、電極と膜の接着に用いられる結着剤についてはほとんど報告例が無く、唯一、超強酸基含有フッ素系高分子が用いられているのみである。しかしながら、この超強酸基含有フッ素系高分子

は、超強酸基含有フッ素系高分子からなる高分子電解質膜には接着するものの、プロトン酸基含有芳香族ポリマー系の高分子電解質膜との接着力に乏しかった。

そのため、イオン伝導性が高く、耐熱性、耐水性に優れ、さらにプロトン酸基含有芳香族ポリマー系高分子電解質膜や電極材料との接着力に優れた、燃料電池用

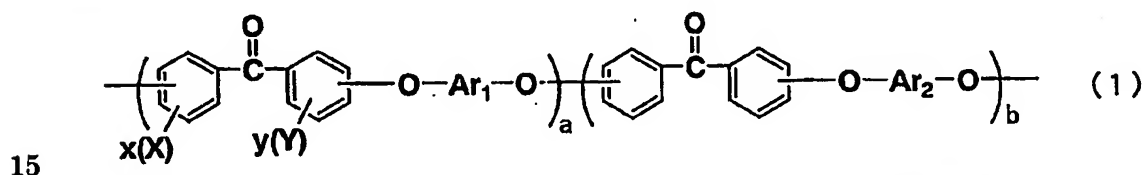
5 のイオン伝導性結着剤が求められていた。

従って、本発明は、このような従来技術が持つ問題を解決しようとしたものであり、イオン伝導性が高く耐熱性及び耐水性に優れた、プロトン酸基を有する架橋性ポリエーテルケトンからなる架橋性イオン伝導性樹脂、並びにそれを用いてなるイオン伝導性高分子膜、イオン伝導性結着剤、電極形成用組成物及び電極、そして

10 それらを用いてなる燃料電池を提供することを目的としている。

#### 発明の開示

本発明に係る架橋性イオン伝導性樹脂は、下記一般式(1)で表わされる繰り返し単位を有する架橋性ポリエーテルケトンからなる。



(一般式(1)中、Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>は、それぞれ2個以上の芳香環を有しそれらのうち少なくとも2つがアルキレン結合でつながれている2価の基であり、芳香環の水素はハロゲン、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のハロゲン化炭化水素基あるいはプロトン酸基で置換されていても良い。前記アルキレンは、  
20 少なくとも一方の芳香環に結合した炭素が少なくとも1つの水素と結合している炭素原子数1～10の基である。Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>は同一であっても異なっても良い。X及びYはそれぞれ、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、スルホンイミド基、炭素原子数1～10のアルキルスルホン酸基から選ばれるプロトン酸基、またはそれらの金属塩の基を表し、x及びyは0～4の整数であり、少なくともx+y  
25 yは1以上である。a及びbは1以上の整数である。)

本発明により、前記の架橋性イオン伝導性樹脂を、光、熱及び電子線の少なくとも1つにより架橋して得られる架橋物が提供される。

本発明に係るイオン伝導性高分子膜は、前記架橋性イオン伝導性樹脂、またはその架橋物からなる。さらに、本発明に係るイオン伝導性結着剤は、前記架橋性イ  
5 オン伝導性樹脂を含んでなる。

また、本発明に係る電極形成用組成物は、前記イオン伝導性結着剤と電極材料とからなり、本発明に係る電極は、前記電極形成用組成物からなる。

本発明により、前記イオン伝導性高分子膜および／またはイオン伝導性結着剤を用いてなる燃料電池が提供される。

10

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例で用いた燃料電池の断面構造を示す概略図である。  
第2図は実施例で燃料電池の評価に用いた燃料電池評価装置を示すブロックフロー  
図である。図1および2中の符号は次のものを示す。1 電解質膜、2、2' 触媒  
15 付き電極、3 ガasket、4 セパレーター、5 加圧板、6 ガス流路、7 締め付けボルト、8 燃料電池セル、9 加湿用バブリングタンク、10 電子負荷、  
11 マスフローコントローラー、12 送液ポンプ

#### 発明を実施するための最良の形態

20 以下、本発明に係る架橋性イオン伝導性樹脂及びそれを用いてなるイオン伝導性高分子膜について具体的に説明する。

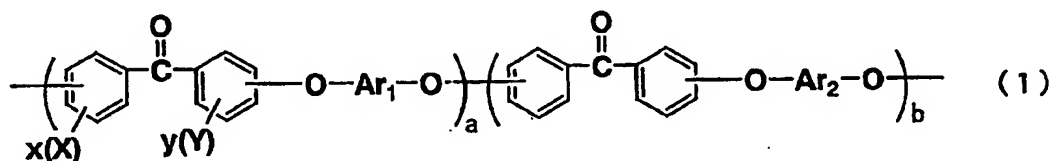
本発明の架橋性イオン伝導性樹脂は、架橋基を有したプロトン酸基含有ポリエーテルケトンからなり、プロトン酸基から誘導されずかつ脱離成分の生成なしに架橋し得る架橋基を有する、プロトン酸基含有架橋性イオン伝導性樹脂である。

25 本発明のプロトン酸基から誘導されずかつ脱離成分の生成なしに架橋し得る架橋基としては、具体的にはカルボニル基と芳香環を連結するアルキレン基との組み合わせをあげることができる。アルキレン基としては、芳香環に直接結合した少な

くとも一方の炭素原子が少なくとも1つの水素と結合している炭素原子数1～10の基であることが好ましく、その主鎖の炭素原子数が1～3であるものがより好ましい。

- 分子内にプロトン酸基とともに、架橋基としてカルボニル基と芳香環を連結するアルキレン基とを有することができる架橋性の芳香族樹脂としては、芳香環の連結基としてエーテル基とカルボニル基を有する芳香族ポリエーテルケトン、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミドイミド、芳香族ポリアゾールを挙げることができる。これらの中では、未架橋時の溶剤溶解性に優れる点および製膜などの加工の容易さ、さらには熱水、酸、アルカリ水、アルコール類などによる加水分解を受けない点から芳香族ポリエーテルケトンが最も好ましい。

この架橋性ポリエーテルケトンは、下記一般式(1)で表わされる繰り返し単位を有することが好ましい。そして該樹脂及び／またはその架橋物を用いてなる高分子膜は、燃料電池用イオン伝導性高分子膜として好適である。

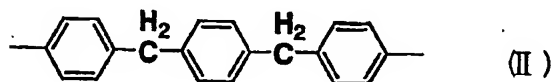
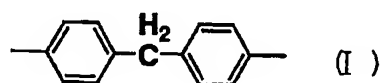


- (一般式(1)中、Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>は、それぞれ2個以上の芳香環を有しそれらのうち少なくとも2つがアルキレン結合でつながれている2価の基であり、芳香環の水素はハロゲン、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のハロゲン化炭化水素基あるいはプロトン酸基で置換されていても良い。前記アルキレンは、少なくとも一方の芳香環に結合した炭素が少なくとも1つの水素と結合している炭素原子数1～10の基である。Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>は同一であっても異なっても良い。X及びYはそれぞれ、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、スルホンイミド基、炭素原子数1～10のアルキルスルホン酸基から選ばれるプロトン酸基、またはそれらの金属塩の基を表し、x及びyは0～4の整数であり、少なくともx+yは1以上である。a及びbは1以上の整数である。)
- 前記一般式(1)のAr<sub>1</sub>またはAr<sub>2</sub>を構成する芳香環をつなぐアルキレン基

は、芳香環に直接結合した少なくとも一方の炭素原子が水素と結合しているものが好ましく、主鎖の炭素原子数が1～3である炭素原子数1～10のアルキレン基がさらに好ましい。具体的にはメチレン基、エチリデン基、プロピリデン基、ブチリデン基、エチレン基、プロピレン基、1, 2-ジメチルエチレン基、エチルエチレン基、1, 2-ジエチルエチレン基、トリメチレン基、1-エチル-2-メチルトリメチレン基、1, 2-ジエチル-3-メチルトリメチレン基などが挙げられる。なかでも架橋時の反応性やポリエーテルケトンの耐熱性の点からメチレン基が最も好ましい。

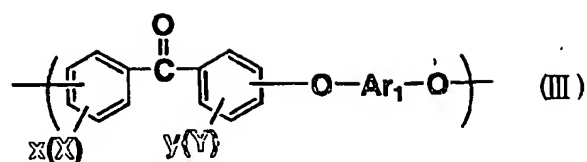
Ar<sub>1</sub> 及び Ar<sub>2</sub> を構成する芳香環として具体的には、1, 4-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 2-フェニレン基などを挙げることができる。また、これらの芳香環をつなぐ結合として、芳香環に直接結合した少なくとも一方の炭素原子が水素と結合している前記のアルキレン基の他に、直接結合、-CO-、-SO<sub>2</sub>-、-S-、-CF<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-O-、9, 9-フルオレン基などを用いることができる。

本発明においては、前記式(1)中のAr<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>が、下記式(I)及び/または(II)であることが好ましい。



また、本発明の架橋性ポリエーテルケトンは、前記式(1)中の、プロトン酸基を有する下記式(III)部分の繰り返し単位を、全繰り返し単位に対して10～90モル%含有することが好ましい。





本発明において、前記式(1)中のX及びYで表されるプロトン酸基は、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、スルホンイミド基、炭素原子数1～10のアルキルスルホン酸基から選ばれるものであり、具体的には、下記式(a)～(d)で示されるスルホン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基、スルホンイミド基などが挙げられる。なかでも下記式(a)で示されるスルホン酸基またはアルキルスルホン酸基が好ましく、下記式(a)においてn=0で示されるスルホン酸基が特に好ましい。

- 5  $\text{---C}_n\text{H}_{2n}\text{---SO}_3\text{Y}$  (nは0～10の整数、YはH, NaまたはK) (a)
- 10  $\text{---C}_n\text{H}_{2n}\text{---COOY}$  (nは0～10の整数、YはH, NaまたはK) (b)
- $\text{---C}_n\text{H}_{2n}\text{---PO}_3\text{Y}_2$  (nは0～10の整数、YはH, NaまたはK) (c)
- $\text{---C}_n\text{H}_{2n}\text{SO}_2\text{---NY---SO}_2\text{C}_n\text{H}_{2n}$  (nは0～10の整数、YはH, NaまたはK) (d)

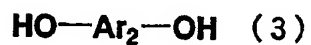
本発明の架橋性イオン伝導性樹脂のプロトン酸基含有量に特に制限はないが、好ましくは、イオン交換基当量にして200～5000 g/mol、より好ましくは200～1000 g/molである。ここで、イオン交換基当量とは、プロトン酸基1モル当たりの樹脂重量で定義され、樹脂単位重量当たりのプロトン酸基モル数の逆数を意味する。すなわち、イオン交換基当量が小さいほど、樹脂単位重量当たりのプロトン酸基量が多いことを示す。

- 20 イオン交換基当量が小さすぎる場合には、未架橋時の樹脂の水への溶解性が著しく高く、樹脂の製造や精製(樹脂中からの無機酸や無機塩の除去)が困難となる。イオン交換基当量が大きすぎる場合には、未架橋の樹脂であっても耐水性、耐メタノール性が高く(メタノール透過速度が低く)、架橋の必要性が低くなる。しかしながら、イオン交換基当量が大きすぎる場合には、イオン伝導性が低く高出力の燃料電池を得ることができない。
- 25

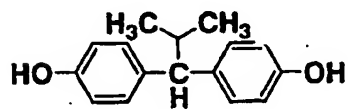
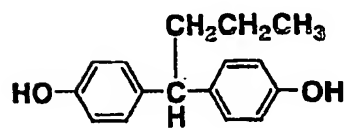
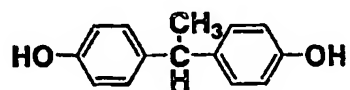
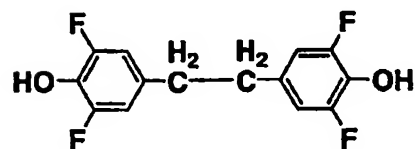
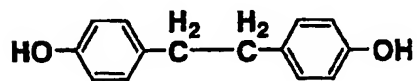
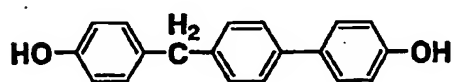
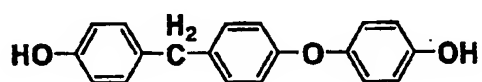
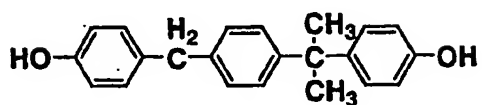
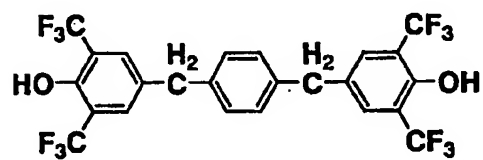
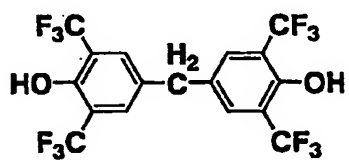
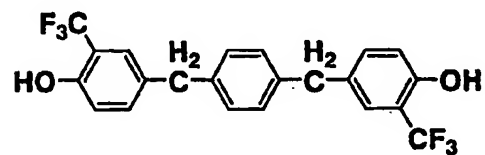
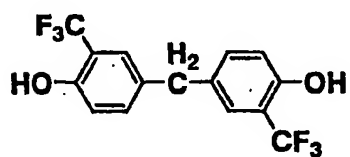
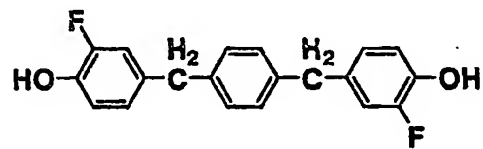
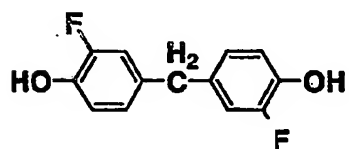
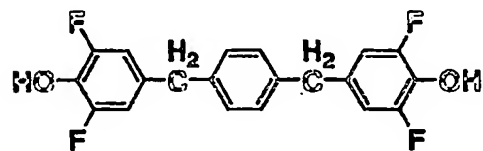
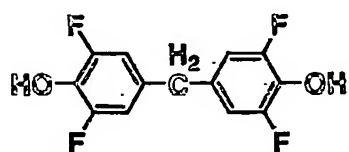
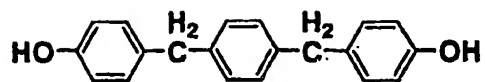
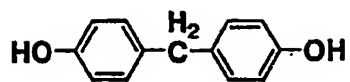
このような前記一般式（１）で表される、プロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンを合成するには、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物とプロトン酸基を含有するベンゾフェノン化合物とを重縮合することにより得ることができる。その際に用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物としては、下記一般式（２）、（３）



5

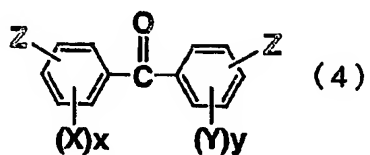


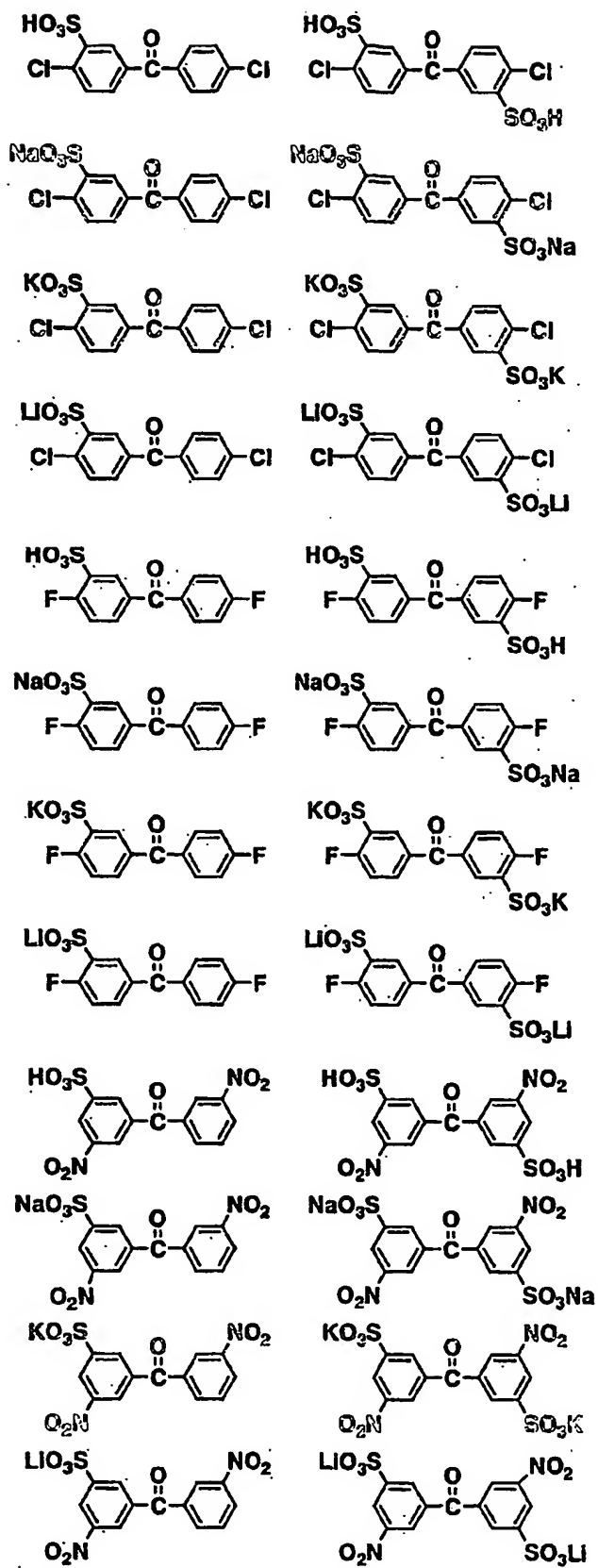
で表される芳香族ジヒドロキシ化合物が挙げられ、具体的には以下に表される化合物などが例示される。

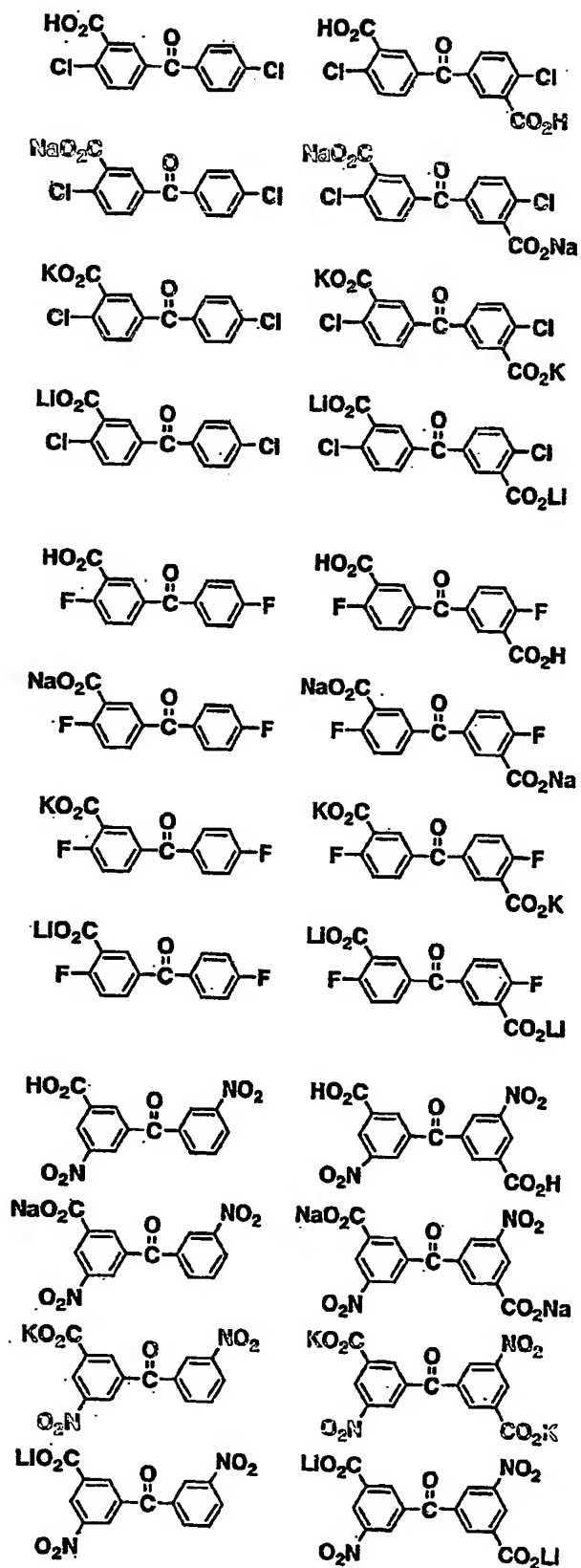


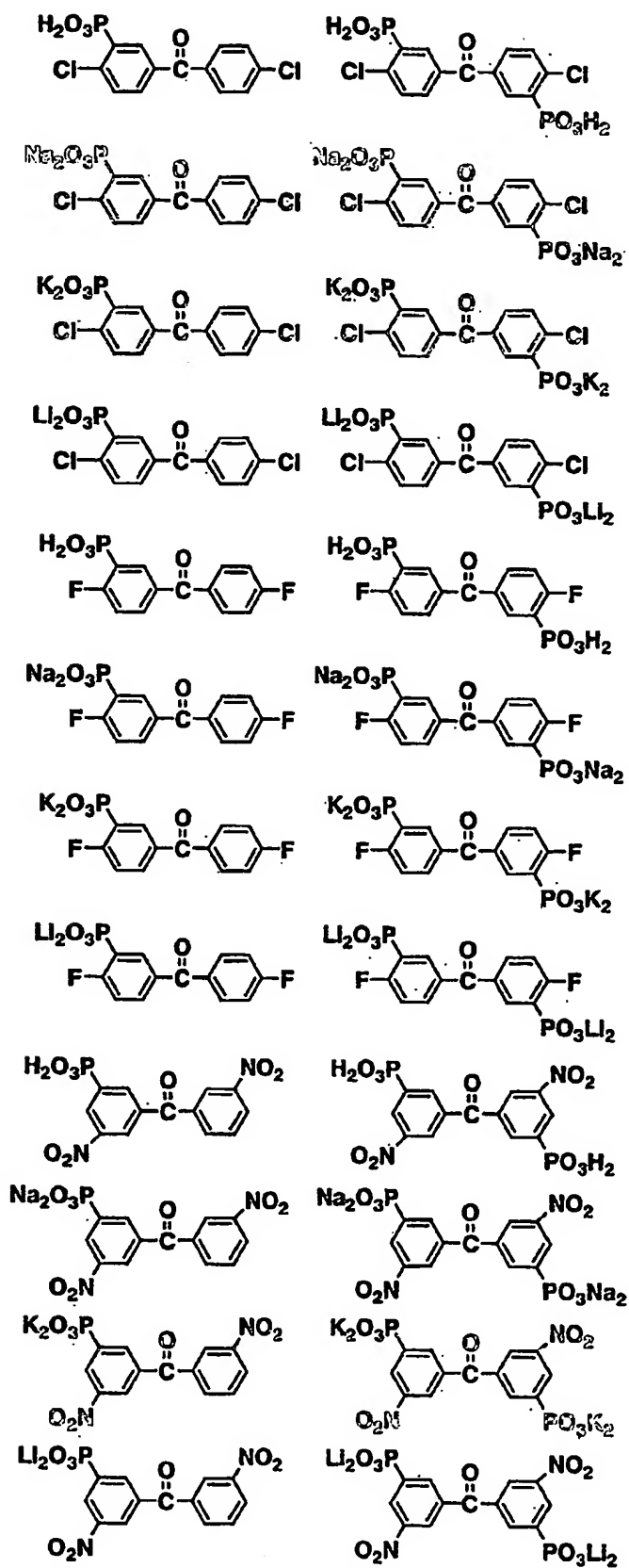
また、プロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンを合成する際に用いられるベンゾフェノン化合物としては、下記一般式（４）で表されるプロトン酸基を含有するベンゾフェノン化合物が挙げられ、具体的には以下に示される化合物が例示される。式（４）中、X、Y、x及びyは式（１）と同じ意味を表す。Zはハロゲン

5 原子またはニトロ基である。

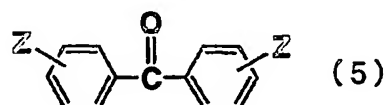




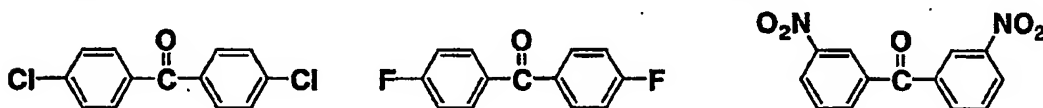




また、プロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンを合成する際に、プロトン酸基の含有量を制御する目的で下記式（５）で表されるプロトン酸基を含有しないベンゾフェノン化合物を用いてもよい。



- 5      上記式（５）で表されるプロトン酸基を含有しないベンゾフェノン化合物として、具体的には以下に表される化合物をあげることが出来る。



- 本発明のプロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンは、性能の改良や改質を行う目的で、前記一般式（４）、（５）で表されるベンゾフェノン化合物の他に芳香族ジハライドを１種以上用いて共重縮合することもできる。用いることの出来る芳香族ジハライドとして具体的には、４，４′-ジクロロジフェニルスルホン、２，６-ジクロロピリジン、２，６-ジクロロベンゾニトリル、２，６-ジフルオロベンゾニトリル等が挙げられる。
- 10

- 本発明のプロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンは、性能の改良や改質を行う目的で、前記一般式（２）、（３）で表される芳香族ジオール化合物と共に、他の芳香族ジオール化合物を１種以上用いて共重縮合することもできる。用いることの出来る芳香族ジオール化合物として具体的には、
- 15

- ハイドロキノン、レゾルシン、４，４′-ジヒドロキシビフェニル、２，２′-ジヒドロキシビフェニル、３，３′-ジクロロ-４，４′-ジヒドロキシビフェニル、３，３′，５，５′-テトラクロロ-４，４′-ジヒドロキシビフェニル、３，３′-ジブromo-４，４′-ジヒドロキシビフェニル、３，３′，５，５′-テトラブromo-４，４′-ジヒドロキシビフェニル、３，３′-ジフルオロ-４，４′-ジヒドロキシビフェニル、３，３′，５，５′-テトラフルオロ-４，４′-ジヒドロキシビフェニル、４，４′-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、２，２′-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、
- 20
- 3，３′-ジクロロ-４，４′-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、３，３′，５，
- 25



- 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3'-ジプロモ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5'-テトラプロモ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジプロモ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラプロモ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 2'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジプロモ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5'-テトラプロモ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-プロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(2-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(2-ヒドロ

キシフェニル) - 1, 3-ジイソプロピルベンゼン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン等が挙げられる。これらのジオール化合物は、硫酸や発煙硫酸等の公知のスルホン化剤で  
5 スルホン化して使用してもよい。

一般式(2)、(3)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物及び一般式(4)及び(5)で表される化合物を用いてプロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトン  
10 を重縮合する場合、塩基性触媒存在下で重縮合させる方法が好適に用いられる。触媒の種類や反応条件等は特に限定されることはなく、公知の塩基性触媒や反応条件等を適用できる。触媒としてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、酸化亜鉛などの塩基性金属化合物、各種金属の炭酸塩、酢酸塩、水酸化物、第四級アンモニウム塩、ホスホニウム塩、有機塩基含有金属などが挙げられる。これら触媒の使用量は、用  
15 いる芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して、0.1から5.0モル比であることが好ましい。より好ましくは0.5から2.0モル比である。

一般式(2)、(3)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、一般式(4)及び(5)で表されるベンゾフェノン化合物を用いてプロトン酸基含有架橋性ポリエー  
20 テルケトン重縮合する場合、使用する芳香族ジヒドロキシ化合物1モル当たり、一般式(4)及び(5)で表されるベンゾフェノン化合物の全量は、0.9から1.1モル比であることが好ましい。このモル比を調整することにより、得られるポリエーテルケトンの分子量を制御することができる。このモル比の範囲内であると、十分な特性を引き出すことのできる分子量のものが得られる。このモル比は、より好ましくは0.92から1.08モル比であり、さらに好ましくは0.94から1.06モル比であり、最も好ましくは0.95から1.05の範囲である。

一般式(2)、(3)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物と、一般式(4)及び(5)で表されるベンゾフェノン化合物を重縮合反応系内に添加し反応させる方法  
25 法は、特に制限はないが、主として、  
イ) 芳香族ジヒドロキシ化合物とベンゾフェノン化合物の全て、更に塩基性触媒を

重合反応系内に装入し反応を行う方法、

ロ) 芳香族ジヒドロキシ化合物と塩基性触媒を反応させて塩を形成した後、ベンゾフェノン化合物を添加して反応を行う方法、

の何れかが高分子量のポリエーテルケトンを得る方法として望ましい。

5 本発明に係るプロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンを製造する反応は、通常、溶媒中で行う。用い得る溶媒としては、

a) 非プロトン性アミド系溶媒である、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、ヘ

10 キサメチルホスホロトリアミド、

b) エーテル系溶媒である、1, 2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、1, 2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン、テトラヒドロフラン、ビス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]エーテル、1, 4-ジオキサン、

c) アミン系溶媒である、ピリジン、キノリン、イソキノリン、 $\alpha$ -ピコリン、 $\beta$ -  
15 -ピコリン、 $\gamma$ -ピコリン、イソホロン、ピペリジン、2, 4-ルチジン、2, 6-ルチジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、

d) その他の溶媒である、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジフェニルエーテル、スルホラン、ジフェニルスルホン、テトラメチル尿素、アニソール

20 が挙げられる。

これらの溶媒は、単独または2種以上混合して用いても差し支えない。また、さらに下記e)項に示す溶媒の1種または2種以上とを混合して用いることもできる。混合して用いる場合は、必ずしも任意の割合で相互に溶解する溶媒の組み合わせを選択する必要はなく、混合し合わなく不均一なものであっても用いることが出

25 来る。

これらの溶媒中で行う反応の濃度(以下、重縮合濃度と称する。)は、特に制限されるものではないが、溶媒中で行う重縮合濃度を、用いた全溶媒の全重量と、用

いた芳香族ジヒドロキシ化合物及びベンゾフェノン化合物を合わせた全重量とを加えた総重量に対する、用いた芳香族ジヒドロキシ化合物及びベンゾフェノン化合物を合わせた全重量の割合を百分率で示した値として定義したとき、好ましい重縮合濃度は、5から40%であり、更に好ましくは8から35%であり、最も好ましくは10から30%である。

上記の溶媒中で、一般式(2)、(3)の芳香族ジヒドロキシ化合物と、一般式(4)及び一般式(5)のベンゾフェノン化合物を反応させて、本発明に係るプロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンが得られる。

この反応で特に好ましい溶媒は、上記a)項の非プロトン性アミド系溶媒とd)項のジメチルスルホキシドが挙げられる。雰囲気は空気、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴンが用いられ特に制限はないが、好ましくは不活性気体である窒素やアルゴンである。

更に、反応によって生成する水を系外に除く為に、別の溶媒を共存させることもできる。そのための溶媒としては、

e) ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、クロルベンゼン、*o*-ジクロルベンゼン、*m*-ジクロルベンゼン、*p*-ジクロルベンゼン、ブロムベンゼン、*o*-ジブロモベンゼン、*m*-ジブロモベンゼン、*p*-ジブロモベンゼン、*o*-クロルトルエン、*m*-クロルトルエン、*p*-クロルトルエン、*o*-プロモトルエン、*m*-プロモトルエン、及び*p*-プロモトルエンが挙げられる。

これら溶媒は、単独または2種以上混合して用いても差し支えない。また、上記a)からd)項に示す溶媒を用いて、それらの1種または2種以上と更に混合して用いることもできる。混合して用いる場合は、必ずしも任意の割合で相互に溶解するような溶媒の組み合わせを選択する必要はなく、混合し合わなく不均一なものを用いることも出来る。これらの溶媒の使用量には、なんら制限はない。

反応温度、反応時間及び反応圧力には、特に制限はなく公知の条件が適用できる。すなわち、反応温度は、およそその範囲として、100℃から300℃が好まし

いが、更に好ましくは120℃から280℃の範囲であり、実施する上で最も好ましくは150℃から250℃である。また、反応時間は、使用するモノマーの種類、溶媒の種類、及び反応温度により異なるが、1～48時間が好ましく、より好ましくは5から20時間である。また、反応圧力は常圧で十分である。

- 5 反応終了後、触媒、ゴミ等の異物を除去する目的で濾過することが望ましく、濾過時の温度は特に限定されず、反応温度あるいは室温でもかまわない。また、濾過時の圧力も特に限定されず、常圧、加圧または減圧、何れの条件でもよい。

- プロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンを成膜するための方法としては、濾過して得られたこの溶液を、そのまま塗布、乾燥して直接塗膜を形成する方法、  
10 あるいは、一旦、貧溶媒に排出して取り出した後、乾燥してポリマー粉とし、あらためて同一、あるいは他の溶媒に溶解して、塗布、乾燥し塗膜を形成する方法の何れでもよい。

- 溶液を乾燥して塗膜を形成する際の乾燥温度は、使用する溶媒により異なり、特に限定はされないが、100℃から300℃、好ましくは120℃から280℃、  
15 特に好ましくは150℃から250℃の範囲である。また、乾燥時間は塗膜の厚さ等により異なるが、10分から20時間、好ましくは20分から10時間、実用上は30分から5時間が好ましい。

- 得られたプロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンの還元粘度は、0.1から5.0 dl/g (ジメチルスルホキシド中、濃度0.5 g/dl、35℃で測定)、  
20 好ましくは0.2から4.0 dl/g、さらに好ましくは0.3から3.0 dl/gの範囲である。この範囲の還元粘度であれば、得られる膜の機械特性が十分であるとともに、ポリマーを溶媒に溶解して得られる溶液の粘度が適当で、厚膜を得ることが容易である。

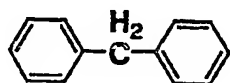
- また、本発明に係るプロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンは、2種類以上を混合して使用することもできるし、本発明の目的を損ねない範囲で、金属、ガラスやカーボンからなる繊維やフッ素系イオン伝導性樹脂あるいは他の汎用樹脂と  
25 混合して使用することもできる。

また、前記プロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンを経架橋してから使用することもできるし、その架橋物を2種以上混合したり、あるいは架橋物と金属、ガラス、カーボンからなる繊維やフッ素系イオン伝導性樹脂あるいは他の汎用樹脂と混合したりして使用することもできる。その場合、プロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンは20wt%以上含まれているのが好ましく、50wt%以上含まれていることがより好ましい。また、用いられるプロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンの末端基は特に限定されない。

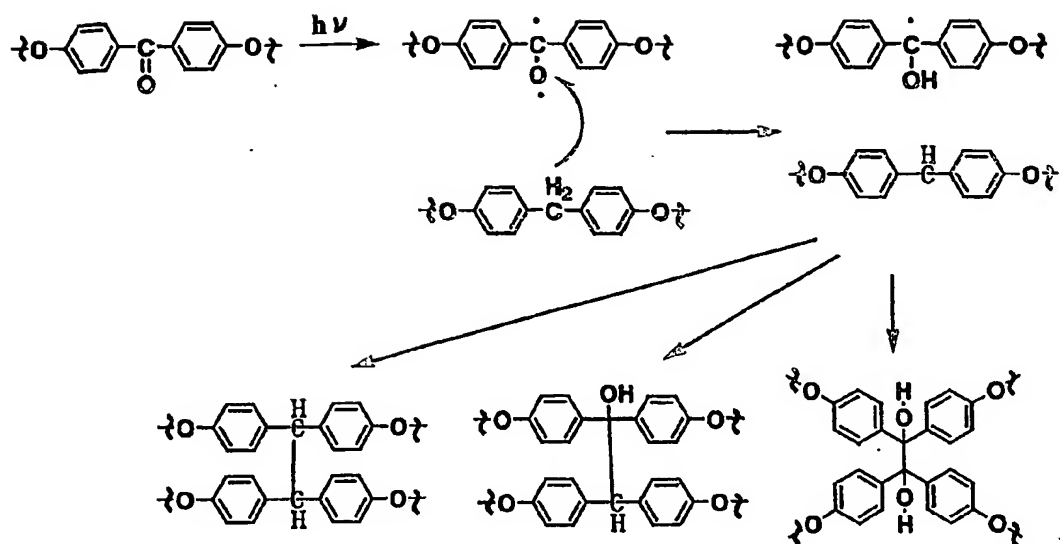
次に本発明に係るプロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンの架橋について説明する。

- 10 芳香環に隣接したカルボニル基は芳香環に直接結合したアルキル基やアルキレン基、即ち芳香環に隣接した1、2または3級炭素のCH結合と架橋できる。カルボニル基はこの他にも炭素炭素二重結合や炭素炭素三重結合などの不飽和結合、炭素炭素二重結合、窒素原子、酸素原子に隣接した炭素のCH結合とも架橋が可能である。しかし、生成する架橋の安定性および架橋基の合成の容易さから芳香環に直接結合した1、2または3級炭素との架橋が好ましい。本発明のプロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンは、カルボニル基と、芳香環に直接結合したアルキレン結合基の好ましい架橋基を主鎖中に有している。

- 20 本発明に係るプロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンは、光(紫外線)、熱、電子線などの少なくとも1つによって架橋できる。たとえば、光架橋に関する反応機構は、分子中に存在する前記Ar<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>の少なくとも一つのアリレン結合基が次のような形で架橋反応に関与していると考えられる。なお、下記反応機構は、架橋するAr<sub>1</sub>及びAr<sub>2</sub>が以下の場合についてのものである。



21



上記反応機構に示すように、紫外線照射の初段階で生じたベンゾフェノン上のラジカルが、メチレン基から水素を引き抜く。引き続き、ベンジルラジカルの二量化、ベンジルラジカルとアルコール性炭素ラジカルとのカップリング反応、アルコール性炭素ラジカルの二量化のようにして光架橋が起こっていると考えられる。

本発明のプロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンを用いる光源としては、特に限定されないが、通常、紫外線光、可視光の範囲の光が照射できる光源を用いることが出来る。具体的には、低圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライド灯等が挙げられる。また、照射線量は照射される架橋性イオン伝導性樹脂の構造及びその膜厚により異なるが、通常、 $100 \sim 30000 \text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは  $500 \sim 20000 \text{ mJ/cm}^2$  である。

また、熱により架橋する場合、その熱供給方法は特に限定されず、通常のオーブン等による加熱で十分である。また、加熱時の温度、時間は、用いる架橋性ポリエーテルケトンの構造により異なるが、通常、 $120 \sim 300^\circ\text{C}$ 、 $0.1 \sim 180$  分間、好ましくは  $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 、 $1 \sim 60$  分間である。

以上のようにして、本発明に係る架橋物が得られる。

本発明に係るイオン伝導性高分子膜は、前記のプロトン酸基含有ポリエーテルケトンからなる架橋性イオン伝導性樹脂を用いることが好ましいが、他の各種イオン伝導性高分子と組み合わせて用いることもできる。それらの例として、フッ素高

分子、ポリエーテルケトン高分子、ポリエーテルサルホン高分子、ポリフェニレンサルファイド高分子、ポリイミド高分子、ポリアミド高分子、エポキシ高分子、ポリオレフィン高分子等にプロトン酸基を付与した高分子が挙げられる。プロトン酸基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、スルホンイミド基が挙げられる。さらに、シリカなどの無機性のイオン伝導物質を用いても構わない。また、前記のプロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンと2種類以上混合して使用することもできる。

本発明に係るイオン伝導性高分子膜の製法に特に制限は無く、公知のプレス法やキャスト法を用いることができる。また、イオン伝導性高分子膜の電解質膜の厚さに特に制限はないが、通常、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 、さらには $30 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。この範囲内であれば、十分な膜強度が得られ、かつ膜抵抗が実用上十分に低くなる。すなわち、電池の正極と負極の燃料を遮断し、かつ、十分なイオン伝導性を有することで、燃料電池として優れた発電性能を得ることができる。

膜の厚さが薄すぎる場合には、燃料のクロスオーバーを十分に抑制しきれない場合があり、厚すぎる場合には、膜抵抗が高く、発電性能に影響を与える場合がある。膜厚は、製膜時の条件、例えばプレス成形時の温度や圧力、キャスト時のワニス濃度や塗布厚などにより制御することができる。

本発明のイオン伝導性高分子膜を架橋する場合の方法は、前記のイオン伝導性樹脂の架橋と同様の方法で行うことができる。

また、前記プロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンと架橋してからフィルムを作製することもできるし、その架橋物の2種以上を混合したり、あるいは架橋物と金属、ガラスやカーボンからなる繊維やフッ素系イオン伝導性樹脂あるいは他の汎用樹脂と混合したりして使用することもできる。その場合、前記プロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンは $20 \text{ wt} \%$ 以上含まれているのが好ましく、 $50 \text{ wt} \%$ 以上含まれていることがより好ましい。

次に本発明に係る燃料電池用イオン伝導性結着剤について具体的に説明する。

本発明のプロトン酸基含有架橋性イオン伝導性樹脂は、従来開発されてきたス



ルホン酸基含有高分子と同様に高いイオン伝導性を示す。また、この樹脂は、従来結着剤として検討されてきた超強酸基含有フッ素系高分子と異なり、その構造中に、芳香環、エーテル結合等の極性基を有するため、電極材料やプロトン酸基含有芳香族ポリマー系高分子電解質膜等、他の物質との高い接着性を示す。さらに、この樹脂は、光、熱、電子線等により架橋し、その結果、高い耐熱性と耐水性を示す。

本発明に係る結着剤は、前記のプロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンからなるが、他の各種イオン伝導性高分子と組み合わせて用いることもできる。また、前記のプロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンの架橋物を使用しても良く、その架橋物を他の各種イオン伝導性高分子と組み合わせて用いることもできる。他の各種イオン伝導性高分子の例として、フッ素高分子、ポリエーテルケトン高分子、ポリエーテルサルホン高分子、ポリフェニレンサルファイド高分子、ポリイミド高分子、ポリアミド高分子、エポキシ高分子、ポリオレフィン高分子等プロトン酸基を付与した高分子が挙げられる。プロトン酸基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、スルホンイミド基が挙げられる。さらに、シリカなどの無機性のイオン伝導物質を用いても構わない。

結着剤中には、プロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンを5wt%以上含むことが好ましく、それにより、電極材料やプロトン酸基含有芳香族ポリマー系高分子電解質膜等、他の物質との高い接着性を示す。さらに、この結着剤は、光、熱、電子線等により架橋し、その結果、高い耐熱性と耐水性を示す。本発明の結着剤を光により架橋する場合、用いる光源は特に限定されないが、通常、紫外光、可視光領域の範囲の光を照射できる光源を採用できる。具体的には、低圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライド灯等が挙げられる。また、照射線量は用いる架橋性ポリエーテルケトンの構造及びその膜厚により異なるが、通常、 $100 \sim 30000 \text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは $500 \sim 20000 \text{ mJ/cm}^2$ である。本発明の結着剤を熱により架橋する場合、その熱供給方法は特に限定されず、通常のオープン等による加熱で十分である。また、加熱時の温度、時間は、用いる架橋性ポリエーテルケトンの構造及びその膜厚により異なるが、通常、 $120 \sim 300^\circ\text{C}$ 、

0. 1～180分間、好ましくは150～250℃、1～60分間である。

本発明の結着剤はワニスにして使用することができ、そのワニスは前記の結着剤と溶媒とからなり、溶液でも懸濁液でも良い。溶媒はこれらが液状化できれば、特に制限なく選択でき、例えば水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、  
5 2-プロパノール、ブタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノールなどのアルコール類、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、塩化メチル、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素類、ジクロロエチルエーテル、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、モノグリム、ジグリムなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどの脂肪酸エステル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、  
10 N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、炭酸ジメチルなどがあげられる。これらは単独でも混合溶媒でも使用できる。

なかでも、低級アルコール類、テトラヒドロフラン、炭酸ジメチルなどは、沸点が低く溶媒の蒸発が早く、水溶性のため好ましく、更にはこれらと水との混合溶媒を用いることが好ましい。結着剤の濃度は、使用方法により適宜選択できるが、  
15 1wt%以上80wt%が好ましい。

本発明に係る電極形成用組成物は、本発明のプロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンからなる結着剤及び電極材料によりなる。結着剤と電極材料との比率は特に制限はないが、結着剤の割合が5wt%以上90wt%以下であると電極の強度と効率が両立でき好ましい。  
20

ここで、電極材料としては、電気導電性を有する導電材料や、水素の酸化反応、酸素の還元反応を促進する触媒などが挙げられる。導電材としては、電気伝導性物質であればいずれのものでもよく、各種金属や炭素材料などがあげられる。例えば、アセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭及び黒鉛等が挙げられ、これらは単独あるいは混合して、粉末状あるいはシート状で使用される。触媒としては、  
25 水素の酸化反応及び酸素の還元反応を促進する金属であれば特に限定されないが、例えば鉛、鉄、マンガン、コバルト、クロム、ガリウム、バナジウム、タングステ

ン、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、白金、ロジウムまたはそれらの合金が挙げられる。

本発明に係る電極は、前記のプロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンまたは、プロトン酸基含有架橋性ポリエーテルケトンと他の各種イオン伝導性高分子と  
5 からなる結着剤と、前記の電極材料とを含む電極形成用組成物からなる。

本発明に係る燃料電池は、前記のイオン伝導性高分子膜、イオン伝導性結着剤、電極組成物、及び電極のうち少なくとも1つを用いてなる。

次に燃料電池用燃料電池用電極並びに燃料電池用電解質膜電極複合体を形成する方法について説明する。

10 本発明に係る結着剤及び／または電極形成用組成物、またはそれらのワニスを用いて、燃料電池用電極並びに燃料電池用電解質膜電極複合体を形成するには、たとえば次の様な方法が例示できる。

本発明に係わる結着剤及び／または電極形成用組成物を含むワニスを、カーボンペーパーなどの基材に噴霧・塗布し電極とした上、直接電解質膜に接合する方法、  
15 本発明に係わる結着剤及び／または電極形成用組成物を含むワニスを、カーボンペーパーなどの基材に噴霧・塗布の後、乾燥し、電極とした上、本発明に係わる架橋性イオン伝導性樹脂を含むワニスを用いて電解質膜に接合する方法、本発明に係わる結着剤及び／または電極形成用組成物を含むワニスを、直接電解質膜に噴霧・塗布の後、乾燥し接合する方法、更に、他の方法を用いて作成した電極を本発明に係  
20 わる架橋性イオン伝導性樹脂を含むワニスを用いて電解質膜に接合する方法も例示できる。

電解質膜と電極の接合方法としては、特に制限はないが、熱プレス、コールドプレス、超音波溶着等が例示できる。なかでも熱プレスを用いることが好ましい。

また、前記の各接合方法において、必要に応じて光及び／または熱、あるいは  
25 電子線照射により架橋を施すこともできる。

本発明の燃料電池は、イオン伝導性を有する高分子電解質膜とこの両側に接触して配置される正極及び負極から構成される。燃料の水素またはメタノール水溶液

は負極において電気化学的に酸化されてプロトンと電子を生成する。このプロトンは高分子電解質膜内を、酸素が供給される正極に移動する。一方、負極で生成した電子は電池に接続された負荷を通り、正極に流れ、正極においてプロトンと電子が反応して水を生成する。

- 5       以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何等制限されるものではない。

実施例中の各種試験の試験方法は次に示すとおりである。

(イ) プロトン酸基含有ポリエーテルケトンの還元粘度

- 10       ポリエーテルケトン粉0.50gをジメチルスルホキシドあるいはN-メチル-2-ピロリドン100mlに溶解した後、35℃において測定。

(ロ) プロトン交換

プロトン酸の金属塩等は以下の方法でフリーのプロトン酸に戻した。

- 1) プロトン酸基含有架橋性イオン伝導性ポリエーテルケトン膜を2N-硫酸に一晩浸す。
- 15   2) 酸処理した膜を蒸留水に一晩浸す。
- 3) 酸処理及び蒸留水で洗浄した膜を150℃で4時間乾燥して、フリーのプロトン酸を含有する膜を得る。

(ハ) 光架橋

- 20       メタルハライドランプを用いて14000mJ/cm<sup>2</sup>の光照射を行い、架橋させた。

(ニ) ガラス転移温度

示差走査熱量測定(DSC、島津製作所製DSC3100)により昇温速度10℃/minで測定。

(ホ) イオン伝導度

- 25       イオン伝導膜を幅5mm、長さ40mmに切り出した後、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)ホルダー上に設置し、4本の電極を圧接し、4端子法の交流インピーダンス法で求まる円弧から抵抗率を測定した。電圧端子間は20mmとし

た。インピーダンスの測定はLCRメーター（日置電機社製3532）を使用した。  
 温度変化は電極を接続したサンプルをアルミブロック製の恒温槽内に設置すること  
 により行い、30℃から110℃の範囲の伝導度を測定した。加湿は常圧の恒温槽  
 内への蒸気の導入により行い、水蒸気発生器にて測定温度が100℃未満では恒温  
 5 槽温+5℃、100℃以上では120℃の一定温度に蒸留水を加熱し、生成する蒸  
 気を使用した。

また、膜厚は乾燥状態でマイクロメータを用いて測定した。

#### （へ）メタノール透過速度

室温にて、蒸留水と1mol/lメタノール水溶液を、直径23mmのイオン  
 10 伝導性高分子膜を介して接し、蒸留水側のメタノール濃度変化を屈折率計（島津製  
 作所RID-6A）にて測定した。得られたエタノール濃度増加直線の傾きより、  
 膜厚50μmでのメタノール透過速度を計算した。

#### （合成例1）

攪拌器、温度計及び冷却管を装備した反応フラスコに、4, 4'-ジフルオロベ  
 15 ンゾフェノン（0.525mol）と、50%発煙硫酸210mlを装入した後、  
 100℃で12時間反応した。これを、1000gの氷水に排出した後、NaOH  
 210gで中和した。次に、NaClを210g加え、加熱溶解した後放冷し一夜  
 放置した。析出した結晶を濾過した後、水400ml、エタノール400mlを加  
 えて加熱溶解後放冷し、再結晶を行った。析出した結晶を濾過後、100℃で6時  
 20 間乾燥して5, 5'-カルボニルビス（2-フルオロベンゼンスルホン酸ナトリウム）  
 の白色結晶を得た。

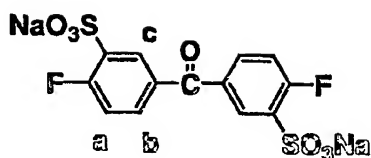
収量155.2g（0.386mol、収率70%）

<sup>1</sup>H-NMR（D<sub>2</sub>O, TMS）ppm

δ 7.46（2H, dd, a-H×2）

25 7.99（2H, ddd, b-H×2）

8.23（2H, dd, c-H×2）



元素分析 (%)	C	H
計算値	36.98	1.43
分析値	36.65	1.40

# 5 (実施例1)

- 窒素導入管、温度計、還流冷却器、及び攪拌装置を備えた4つ口反応器に、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン2.84g (0.013mol)、5, 5'-カルボニルビス(2-フルオロベンゼンスルホン酸ナトリウム)2.96g (0.007mol)、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン4.00g (0.02mol) 及び炭酸カリウム3.46g (0.025mol) 秤取した。これにジメチルスルホキシド50mlとトルエン40mlを加え、窒素雰囲気下で攪拌し、130℃で4時間加熱し、生成する水を系外に除去した後、トルエンを留去した。引き続き、160℃で8時間反応を行い、粘稠なポリマー溶液を得た。反応途中でジメチルアセトアミド20mlを加えた。さらに反応終了後、ジメチルアセトアミド30mlを加えて希釈した後濾過した。このポリマー溶液をトルエン600mlに排出し、さらにアセトン600mlでデカンテーションした。析出したポリマー粉を濾過後、150℃で4時間乾燥してポリマー粉4.95g (収率92%)を得た。得られたポリエーテルケトン粉の還元粘度は1.27dl/gであった。また、ガラス転移温度は400℃まで観測されなかった。
- 得られた粉末ポリマーをN-メチル-2-ピロリドンに溶解させガラス基板上にキャストし、200℃で4時間乾燥してスルホン酸Naを含有するポリエーテルケトン膜を得た。得られた膜は可とう性に富み、強靱であった。このスルホン酸Naを含有するポリエーテルケトン膜を、(ハ)に記載の方法で架橋し、更にこの膜を、(ロ)に記載の方法でプロトン交換を行い、スルホン酸含有光架橋ポリエーテルケトン膜を得た。この膜について、前記(ホ)に記載の方法でイオン伝導度を、(ヘ)

の方法でメタノール透過速度を測定した結果を表2に示す。得られた膜は可とう性に富み、強靱であった。

上記記載の方法で得られたスルホン酸Na含有ポリエーテルケトン膜の一部をN-メチル-2-ピロリドンに浸したところ溶解した。一方、上記記載の方法で得られたスルホン酸含有光架橋ポリエーテルケトン膜は、N-メチル-2-ピロリドン及び水に完全に不溶化し、光架橋して耐薬品性及び耐水性が向上していることが確認された。

(実施例2及び実施例3)

実施例1記載の芳香族ジヒドロキシ化合物及び、プロトン酸基含有ベンゾフェノン化合物とプロトン酸基を含有しないベンゾフェノン化合物の割合をかえて各種ポリエーテルケトン膜を作成した。得られたポリエーテルケトン膜の各種物性を表1に、イオン伝導度を測定した結果を表2に併せて示す。

実施例において、用いたプロトン酸化合物、ベンゾフェノン化合物及び芳香族ジヒドロキシ化合物は、以下の略号で示す。

DFBP-2S : 5, 5'-カルボニルビス(2-フルオロベンゼンスルホン酸ナトリウム)

DFBP : 4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン

BisF : 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン

(比較例1)

ナフィオン112膜(Aldrich社試薬)を用いて、実施例1と同様にしてT<sub>g</sub>及びイオン伝導度を測定した。T<sub>g</sub>の結果を表1に、伝導度及びメタノール透過速度の測定結果を表2に示す。

表 1

実施例	ジヒドロキシ 化合物 [g(mol)]	アミノ酸化合物 [g(mol)]	ベンゾフィノン化合 物 [g(mol)]	収率 [%]	還元 粘度 [dl/g]	ガラス転 移温度 [°C]
1	Bis-F 4.00 (0.020)	DFBP-2S 2.96 (0.007)	DFBP 2.84 (0.013)	51	1.3	不検出
2	Bis-F 4.00 (0.020)	DFBP-2S 4.22 (0.010)	DFBP 2.18 (0.010)	55	1.2	不検出
3	Bis-F 4.00 (0.020)	DFBP-2S 5.49 (0.013)	DFBP 1.53 (0.007)	58	1.3	不検出
比較例 1	—	—	—	—	—	130

表 2

実施例	伝導度[S/cm] (30°C/90°C)	メタノール透過速度 [ $\mu\text{mol}/\text{cm}^2/\text{min}$ ] 膜厚 50 $\mu\text{m}$ 換算
1	0.024 / 0.152	1.5
2	0.062 / 0.275	4.6
3	0.110 / 0.301	6.2
比較例 1	0.070 / 0.131	10.3

- 5 表 2 より、実施例 1～3 は比較例 1 のナフィオン膜に比べてイオン伝導度は同等もしくは問題のない値を示し、メタノール透過性は優れていた。また T<sub>g</sub> はナフィオン膜の 130°C よりも十分に高く、耐熱性が大きく向上していることが分かる。

(実施例 4)

#### 4-1) 電解質膜

- 10 実施例 1 で得られたスルホン酸含有光架橋ポリエーテルケトン膜を電解質膜 1 とした。

#### 4-2) 空気極空気極 (正極) 電極の作製

- 実施例 1 で得られたポリエーテルケトン粉を前記 (ロ) の方法でプロトン交換した。得られたスルホン酸含有ポリエーテルケトン粉末 0.5 g を結着剤として、  
 15 蒸留水 5.0 g、テトラヒドロフラン 4.5 g の混合溶媒に溶解したワニス 10 g を石福金属興業社製の 20 wt% Pt 担持触媒 (名称: IFPC20) 0.5 g と混合し、超音波印加ののち攪拌し、空気極触媒用の電極形成用組成物とした。



東レ製カーボンペーパー（品番：TGP-H-060）の上にアプリータを用いて、電極形成用触媒組成物を塗工し、70℃で12時間真空乾燥した後、5 cm<sup>2</sup>に切り出し電極2とした。触媒塗工量はPt量で2 mg/cm<sup>2</sup>とした。

#### 4-3) 燃料極燃料極（負極）電極の作成

- 5      4-2で得られたスルホン酸含有ポリエーテルケトン粉末0.5 gを結着剤として、蒸留水5.0 g、テトラヒドロフラン4.5 gの混合溶媒に溶解したワニス10 gを石炭貴金属製の30 wt% PtRu担持触媒（名称：IFPC30A）0.5 gと混合し、超音波印加ののち攪拌し、燃料極触媒用の電極形成用組成物とした。

- 10      東レ（株）製カーボンペーパー（品番：TGP-H-060）の上に電極形成用触媒組成物を塗工し、70℃で12時間真空乾燥した後、5 cm<sup>2</sup>に切り出し電極2'とした。触媒塗工量はPtRu量で2 mg/cm<sup>2</sup>とした。

#### 4-4) 接合体の作成

- 15      4-1のスルホン酸含有光架橋ポリエーテルケトン膜と4-2で作成した電極2、4-3で作成した電極2'それぞれ1枚ずつを、20 wt%テトラヒドロフラン水溶液を噴霧しながら、電極2/スルホン酸含有光架橋ポリエーテルケトン膜/電極2'の順番に積層し、あらかじめ80℃に加熱した熱プレスに導入し、0.4 MPaで電極面にのみ加圧した。その後、加圧した状態のまま、80℃から130℃まで15分かけて昇温させた。接合後の電解質膜電極接合体はほぼ乾燥状態であったが、電極の剥離はなかった。

#### 20      4-5) 発電試験

- 25      4-4で作成した電解質膜電極接合体を、Electrochem社製の燃料電池試験セル（品番：EFC-05-REF）に組み込み、図1の燃料電池を組み立てた。図1では、電解質膜1を上記で作製した触媒付き電極2および2'とガスケット3を使用して挟み、さらにその外側にセパレータ4が置かれて、全体を、加圧板5を用いて締め付けボルト7でしっかりと締め付けられた構造となっている。内部6にはガス流路が設けられている。

セル組み立て後、図2のような燃料電池評価装置を使用して、1 Mメタノール

水溶液を燃料として電池特性を測定した。最大約  $5.6 \text{ mW/cm}^2$  の出力を得た（電圧  $0.18 \text{ V}$ 、電流  $32 \text{ mA/cm}^2$ ）。

図 2 において、燃料電池セル 8 の中には図 1 の燃料電池が組み込んである。図の上側のラインでは、メタノール水溶液を送液ポンプ 12 により燃料電池セル 8 を通して左側から右側に送液している。また、下側のラインでは、空気を加湿用バブリングタンク 9 により加湿した状態で 8 を通して左側から右側に通気している。燃料極側の 6 の流路をメタノール水溶液が、空気極側の 6 の流路を空気が流れる様になっている。それぞれの流量はマスフローコントローラー 11 で制御する。メタノール水溶液および空気を流すことにより生じる電圧および電流密度を電子負荷 10 で測定することにより燃料電池を評価する仕組みになっている。測定条件を表 3 に示す。

発電試験後のセルを分解し、電解質膜電極接合体を観察したが、電解質膜と電極の剥離はなかった。

表 3

測定条件	設定値
燃料電池温度	$80^{\circ}\text{C}$
メタノール水溶液濃度	$1 \text{ M (3.2\%)}$
メタノール水溶液流量	$2 \text{ cc/min}$
メタノール水溶液温度	$30^{\circ}\text{C}$
空気圧力	$0.05 \text{ MPa}$
空気流量	$100 \text{ SCCM}$
空気バブリングタンク温度	$50^{\circ}\text{C}$

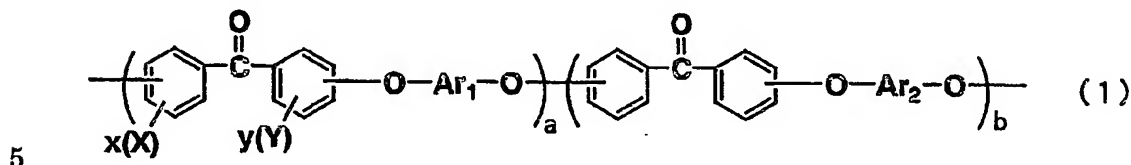
#### 産業上の利用可能性

本発明に係る架橋性イオン導電性樹脂及びこれを用いてなるイオン伝導性高分子膜は、実用レベルの高いイオン伝導性を有し、かつ耐熱性に優れており、また本発明に係る結着剤は、実用レベルの高いイオン伝導性と耐熱性、耐水性を有し、電極材料やプロトン酸基含有芳香族ポリマー系高分子電解質膜との接着性に優れるので、これらを用いて形成された燃料電池は、耐久性に優れた、低抵抗で高電流操作が可

能な燃料電池とすることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 下記一般式(1)で表わされる繰り返し単位を有する架橋性ポリエーテルケトンからなることを特徴とする架橋性イオン伝導性樹脂。



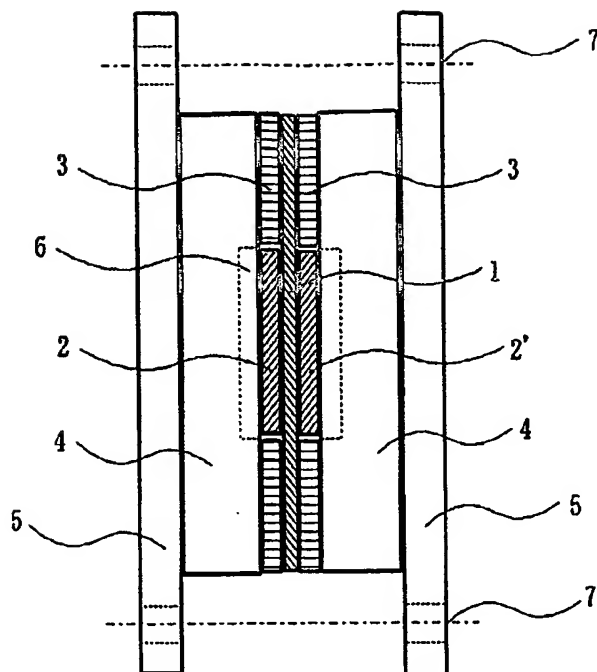
- (一般式(1)中、 $\text{Ar}_1$ 及び $\text{Ar}_2$ は、それぞれ2個以上の芳香環を有しそれらのうち少なくとも2つがアルキレン結合でつながれている2価の基であり、芳香環の水素はハロゲン、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数1~10のハロゲン化炭化水素基あるいはプロトン酸基で置換されていても良い。
- 10 前記アルキレンは、少なくとも一方の芳香環に結合した炭素が少なくとも1つの水素と結合している炭素原子数1~10の基である。 $\text{Ar}_1$ 及び $\text{Ar}_2$ は同一であっても異なっても良い。 $\text{X}$ 及び $\text{Y}$ はそれぞれ、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、スルホンイミド基、炭素原子数1~10のアルキルスルホン酸基から選ばれるプロトン酸基、またはそれらの金属塩の基を表し、 $x$ 及び
- 15  $y$ は0~4の整数であり、少なくとも $x+y$ は1以上である。 $a$ 及び $b$ は1以上の整数である。)

2. 請求の範囲第1項に記載の架橋性イオン伝導性樹脂を、光、熱及び電子線の少なくとも1つにより架橋して得られる架橋物。
3. 請求の範囲第1項に記載の架橋性イオン伝導性樹脂、またはその架橋物からなる
- 20 イオン伝導性高分子膜。
4. 請求の範囲第1項に記載の架橋性イオン伝導性樹脂を含んでなるイオン伝導性結着剤。
5. 請求の範囲第4項に記載のイオン伝導性結着剤と電極材料とからなる電極形成用組成物。
- 25 6. 請求の範囲第5項に記載の電極形成用組成物からなる電極。

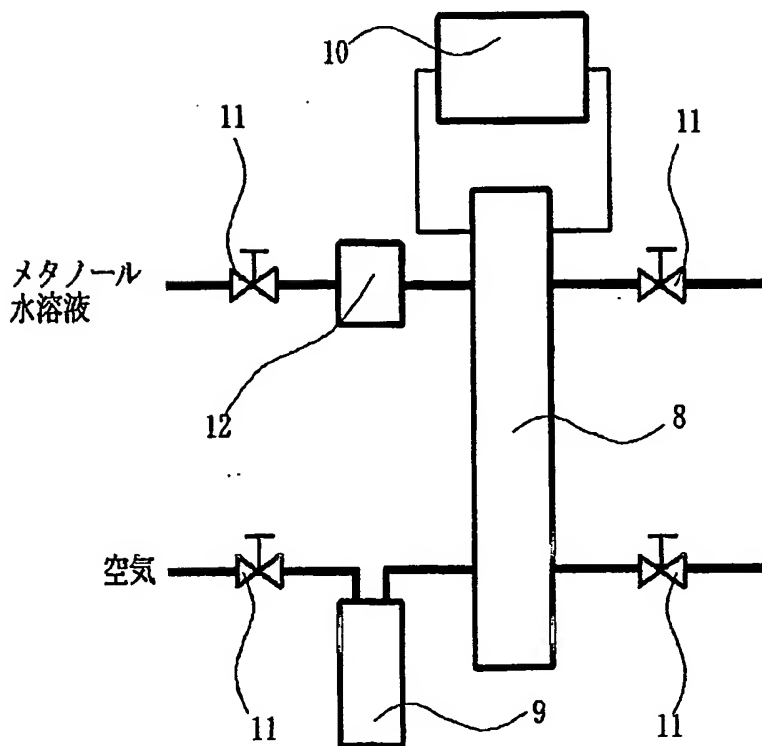
7. 請求の範囲第3項に記載のイオン伝導性高分子膜を用いてなる燃料電池。
8. 請求の範囲第4項に記載のイオン伝導性結着剤を用いてなる燃料電池。

1 / 1

第1図



第2図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004392

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G65/40, H01M4/96, H01M8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G65/40, H01M4/96, H01M8/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2004-47244 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 12 February, 2004 (12.02.04), Claims (Family: none)	1-8
X	US 2002/0091225 A1 (James E. McGrath et al.), 11 July, 2002 (11.07.02), Claims & WO 02/025764 A & EP 1327278 A	1, 3, 7
P, A	JP 2003-147075 A (Toyobo Co., Ltd.), 21 May, 2003 (21.05.03), Full text (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 May, 2004 (10.05.04)Date of mailing of the international search report  
25 May, 2004 (25.05.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004392

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 09-245818 A (Aisin AW Co., Ltd.), 19 September, 1997 (19.09.97), Full text (Family: none)	1-8
A	JP 2002-220458 A (Hoechst AG.), 09 August, 2002 (09.08.02), Full text & EP 0574791 B1 & US 6214488 B1 & JP 3342106 B2	1-8
A	JP 2002-538240 A (Celanese Ventures GmbH), 12 November, 2002 (12.11.02), Full text & EP 1165216 A1 & WO 00/51726 A1	1-8
A	JP 2003-12795 A (Toyobo Co., Ltd.), 15 January, 2003 (15.01.03), Full text (Family: none)	1-8



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> C 08 G 65 / 40、H 01 M 4 / 96、H 01 M 8 / 02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> C 08 G 65 / 40、H 01 M 4 / 96、H 01 M 8 / 02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	J P 2004-47244 A (三井化学株式会社)、 2004. 02. 12 (2002. 07. 11)、特許請求の範囲、(ファミリーなし)	1-8
X	US 2002/0091225 A1 (James E. McG rath et al.) 2002. 07. 11、特許請求の範囲、 & WO 02/025764 A & EP 1327278 A	1, 3, 7
PA	J P 2003-147075 A (東洋紡績株式会社) 2003. 05. 21、全文、(ファミリーなし)	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 05. 2004

国際調査報告の発送日

25. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 庸子

4 J

3 3 4 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 09-245818 A (アイシン・エイ・ダブリュ株式会社) 1997. 09. 19、全文、(ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-220458 A (ヘキスト・アクセンゲゼルシャフト) 2002. 08. 09、全文、& EP 0574791 B1 & US 6214488 B1 & JP 3342106 B2	1-8
A	JP 2002-538240 A (セラニーズ・ヴェンチャーズ・ゲーエムベーハー) 2002. 11. 12、全文、& EP 1165216 A1 & WO 00/51726 A1	1-8
A	JP 2003-12795 A (東洋紡績株式会社) 2003. 01. 15、全文、(ファミリーなし)	1-8